

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **10335316 A**

(43)Date of publication of  
application: **18. 12 . 98**

(51)Int. Cl  
**H01L 21/3065**  
**H01L 21/304**  
**// H01L 21/205**

(21)Application number: **09161881**

(22)Date of filing: **04 . 06 . 97**

(71)Applicant: **TOKYO ELECTRON LTD**

(72)Inventor: **KOBAYASHI YASUO**

(54)**SURFACE TREATING METHOD AND  
APPARATUS THEREFOR**

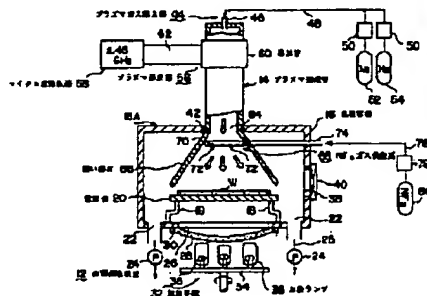
holes, etc., without using chemicals.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface treating method capable of effectively removing a natural oxide film from fine holes, etc.

SOLUTION: This surface treating apparatus for removing a natural oxide film from the surface of a work W activates a  $N_2-H_2$  mixture gas with a plasma to form active gas species, adds  $NF_3$  gas to the down-flow of the active gas species to activate the  $NF_3$  gas, exposes the surface of the work to the active gas species of the  $NF_3$  gas to react it with the natural oxide film, thereby forming a protective film, heating the work at specified temp. to sublime the protective film, thus effectively removing the natural oxide film in



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-335316

(43)公開日 平成10年(1998)12月18日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>  
H 0 1 L 21/3065  
21/304 3 4 1  
// H 0 1 L 21/205

F I  
H 0 1 L 21/302 N  
21/304 3 4 1 D  
21/205

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-161881

(22)出願日 平成9年(1997)6月4日

(71)出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社  
東京都港区赤坂5丁目3番6号

(72)発明者 小林 保男

山梨県韭崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京  
エレクトロン株式会社総合研究所内

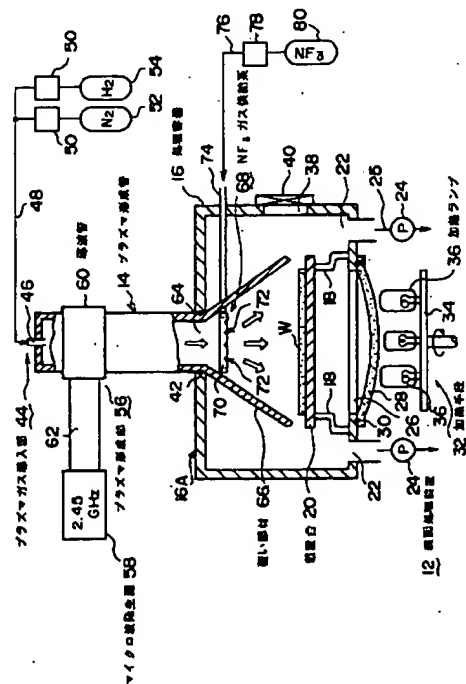
(74)代理人 弁理士 浅井 章弘

(54)【発明の名称】 表面処理方法及びその装置

(57)【要約】

【課題】 微細なホール内等の自然酸化膜も効率的に除去することができる表面処理方法を提供する。

【解決手段】 被処理体Wの表面に形成された自然酸化膜10を除去する表面処理装置において、N<sub>2</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスの混合ガスをプラズマにより活性化して活性ガス種を形成する工程と、該活性ガス種のダウンフローにNF<sub>3</sub>ガスを添加してNF<sub>3</sub>ガスを活性化する工程と、形成されたNF<sub>3</sub>ガスの活性ガス種を被処理体の表面に晒してこれを前記自然酸化膜と反応させて保護膜82を形成する工程と、前記被処理体を所定の温度に加熱することにより前記保護膜を昇華させる工程とを備える。これにより、薬液を用いることなく、ホール内等の自然酸化膜を効率的に除去する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマ形成部を有するプラズマ形成管と、該プラズマ形成管内に $N_2$ ガスと $H_2$ ガスを供給するプラズマガス導入部と、前記プラズマ形成管に接続されて、内部に被処理体を載置する載置台を設けた処理容器と、前記プラズマ形成管内をダウンフローする活性ガス種に $NF_3$ ガスを添加する $NF_3$ ガス供給部と、前記載置台を所定の温度に加熱する加熱手段とを備えたことを特徴とする表面処理装置。

【請求項2】 前記プラズマ形成部は、マイクロ波を発生するマイクロ波発生源と、発生したマイクロ波を前記プラズマ形成管内へ導入する導波管とよりなることを特徴とする請求項1記載の表面処理装置。

【請求項3】 前記プラズマ形成部は、RF波を発生する高周波発生源と、このRF波を前記プラズマ形成管内へ導入する誘導コイルとよりなることを特徴とする請求項1記載の表面処理装置。

【請求項4】 前記載置台の上方には、前記プラズマ形成管の流出口と連通された傘状の覆い部材が設けられていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の表面処理装置。

【請求項5】 被処理体の表面に形成された自然酸化膜を除去する表面処理装置において、 $N_2$ ガスと $H_2$ ガスの混合ガスをプラズマにより活性化して活性ガス種を形成する工程と、該活性ガス種のダウンフローに $NF_3$ ガスを添加して $NF_3$ ガスを活性化する工程と、形成された $NF_3$ ガスの活性ガス種を被処理体の表面に晒してこれを前記自然酸化膜と反応させて保護膜を形成する工程と、前記被処理体を所定の温度に加熱することにより前記保護膜を昇華させる工程とを備えたことを特徴とする表面処理方法。

【請求項6】 前記所定の温度は、 $100^{\circ}C$ 以上であることを特徴とする請求項5記載の表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば半導体ウエハ表面に形成された自然酸化膜を除去する表面処理方法及びその装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、半導体集積回路を製造するためには、半導体ウエハ等の基板に対して、成膜とパターンエッチング等を繰り返して行なって、多数の所望の素子を形成するようになっている。ところで、このように各種の処理工程を行なうにあたり、半導体ウエハを処理装置間に搬送することからウエハが大気に晒されることは避けられず、そのため、ウエハ面の大気に晒される部分に大気中の酸素や水分に起因して自然酸化膜が発生することは避けられない。この自然酸化膜は、膜質、例えば電気的特性等を劣化させることから、上記した成膜工程等の前処理として、上記自然酸化膜をウエハ面から除去す

る表面処理が行なわれる場合がある。

【0003】自然酸化膜を除去するこの表面処理は、従来は、ウエハを薬液中に浸漬して、自然酸化膜を薬液により除去する、いわゆるウェット洗浄が一般的に行なわれていたが、しかしながら、半導体集積回路の高集積化及び高微細化が推進されるに従って、線幅やコンタクトホール径等も小さくなり、例えばホール径等は $0.2 \sim 0.3 \mu m$ 程度、或いはそれ以下になっている。そのため、薬液がこのホール内に十分にしみ込まなかったり、或いは逆にしみ込んだ薬液が表面張力のためにホール内から排出できない場合等が生じ、ホール底部に発生した自然酸化膜を十分に除去することができないという問題が生じた。

【0004】また、複数層の積層構造の成膜よりなるホール壁が層毎にエッチングレートが異なることからホール壁面に凹凸が発生するなどの問題もあった。この点を詳しく説明すると、図6は例えばシリコン製のウエハWの表面に形成されたドレインやソースに電気的コンタクトをとるためのコンタクトホール2を示しており、ホール径 $L_1$ は $0.2 \sim 0.3 \mu m$ 程度である。このホール2の壁面は、図6(A)に示すように異なる成膜工程で形成された、例えば3層構造のシリコン酸化膜( $SiO_2$ )よりなっている。例えば、第1層目の $SiO_2$ 膜4は、熱酸化により形成された膜であり、第2層目の $SiO_2$ 膜6は、スピコート法により形成されたリンドープドガラスであり、第3層目の $SiO_2$ 膜8は、シリカガラスにより形成されている。そして、このコンタクトホール2の底部に自然酸化膜10が発生している。

【0005】このような3層構造において、各層の $SiO_2$ 膜4、6、8は、薬液に対するエッチング速度がそれぞれ微妙に異なっており、従って、ウェット洗浄による自然酸化膜10の除去後においては、図6(B)に示すようにホール2の側壁に、エッチング速度の差に起因して凹凸9が発生したり、或いは薬液が浸入し易い各層間の境界部分が過度に削り取られてしまうといった問題があった。そこで、このような問題を解決するために、上記したような薬液によるウェット洗浄に替えて、エッチングガスを用いて自然酸化膜を除去する、いわゆるドライエッチング法が、特開平2-256235号公報や特開平6-338478号公報等に示すように提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記特開平2-256235号公報に示す処理方法は、処理容器内に $NF_3$ ガス(ハロゲンガス)や $NH_3$ ガス(塩基性ガス)を導入してプラズマ化し、これにより自然酸化膜を除去しようとするものであるが、この場合には上記した2種類の特殊ガスを用いることから、例えばその分、除害装置が必要となって装置のコスト高を招来してしまう。また、上記特開平6-338478号公報に示す処理方法は、H

、ガスと $H_2O$ とをプラズマ化し、このダウンフローに $NF_3$ ガスを添加させて自然酸化膜を除去しようとするものであるが、この場合には、 $H_2O$ （水蒸気）を導入していることから、逆に自然酸化膜が除去される以上に新しく発生してしまうという危惧があり、事実、本発明者による検証では自然酸化膜の除去は十分ではなかった。

【0007】本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、微細なホール内等の自然酸化膜も効果的に除去することができる表面処理方法及びその装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題点を解決するために、プラズマ形成部を有するプラズマ形成管と、該プラズマ形成管内に $N_2$ ガスと $H_2$ ガスを供給するプラズマガス導入部と、前記プラズマ形成管に接続されて、内部に被処理体を載置する載置台を設けた処理容器と、前記プラズマ形成管内をダウンフローする活性ガス種に $NF_3$ ガスを添加する $NF_3$ ガス供給部と、前記載置台を所定の温度に加熱する加熱手段とを備えるように構成したものである。

【0009】これにより、プラズマガス導入部よりプラズマ形成管内に $N_2$ ガスと $H_2$ ガスを導入し、この混合ガスをプラズマ形成部にて活性化して活性ガス種を形成する。この活性ガス種はプラズマ形成管内を流下して、すなわちダウンフローして処理容器内に流入する。この活性ガス種のダウンフローには $NF_3$ ガス供給部より $NF_3$ ガスが供給、添加され、この $NF_3$ ガスも活性化させる。そして、ここで活性ガス化された $NF_3$ ガス等が載置台上に載置された被処理体の表面と接触し、これらの活性ガス種が被処理体の表面の自然酸化膜と反応して保護膜を形成することになる。このようにして、自然酸化膜と反応させて保護膜を形成したならば、各種のガスの供給を断つと共にプラズマの形成を停止し、処理容器内の残留ガスを排除する。

【0010】その後、加熱手段により被処理体を所定の温度、例えば $100^\circ C$ 以上に加熱することにより、上記保護膜を昇華させて除去する。これにより、被処理体の表面に形成されていた自然酸化膜を除去することが可能となる。この場合、プラズマ形成部は、マイクロ波発生源と導波管とにより構成して、マイクロ波によりプラズマを発生させてもよいし、或いはRF波を発生する高周波発生源と誘導コイルとにより構成して、RF波によりプラズマを発生させるようにしてもよい。また、処理容器内には、載置台の上方に傘状の覆い部材を設け、活性ガス種のダウンフローが効率的に被処理体の表面に流れ込むようにしてもよい。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係る表面処理方

法とその装置の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。図1は本発明の表面処理装置を示す構成図、図2は $NF_3$ ガス供給部を示す平面図である。図示するようにこの表面処理装置12は、 $N_2$ ガスと $H_2$ ガスの混合ガスをプラズマにより活性化するプラズマ形成管14と、被処理体である半導体ウエハWに対して自然酸化膜を除去するための所定の表面処理を行なう処理容器16を主に有している。

【0012】この処理容器16は、例えばアルミニウムにより円筒体状に成形されており、この処理容器16内には、底部より例えば石英製の支柱18により支持された例えばSiC製の薄い載置台20が設けられている。処理容器16の底部の周縁部には、排気口22が設けられ、この排気口22に真空ポンプ24等を介した排気系25を接続して処理容器16内を真空引き可能としている。また、載置台20の下方の処理容器底部には、載置台20の径と略同等の照射口26が形成されており、この照射口26には、下方に凸状に断面円弧状に成形された石英製の透過窓28がリング管のシール部材30を介して気密に設けられている。

【0013】この透過窓28の下方には、上記載置台20を裏面側から加熱するための加熱手段32が設けられている。この加熱手段32は、回転台34上にハロゲンランプ等よりなる多数の加熱ランプ36を配置して構成されており、このランプ36から放出される熱線が透過窓28を透過して載置台20の裏面に入射するようになっている。尚、ここでは、加熱手段32として加熱ランプ36を用いたが、これに限定されず、加熱手段として載置台20内に抵抗加熱ヒータ等を設けるようにしてもよい。また、処理容器16の側壁には、搬出入口38が設けられており、ここにはウエハWの搬出入時に開閉されるゲートバルブ40が設けられる。

【0014】一方、上記プラズマ形成管14は、例えば石英により管状に成形されており、上記処理容器16の天井部16Aに開口部を設けて、この開口部にシール部材42を介して起立させた状態で気密に取り付けられている。このプラズマ形成管14の上端には、この管内に $N_2$ ガスと $H_2$ ガスよりなるプラズマガスを導入するプラズマガス導入部44が設けられる。具体的には、このプラズマ導入部44は、プラズマ形成管14内に挿通された導入ノズル46を有しており、この導入ノズル46にガス通路48を連結している。このガス通路48は2つに分岐されており、各分岐管にはそれぞれマスフローコントローラのごとき流量制御器50を介して $N_2$ ガスを充填した $N_2$ ガス源52及び $H_2$ ガスを充填した $H_2$ ガス源54がそれぞれ接続されている。

【0015】また、上記導入ノズル46の真下には、プラズマ形成部56が設けられている。このプラズマ形成部56は、例えば2.45GHzのマイクロ波を発生するマイクロ波発生源58と、上記プラズマ形成管14に

設けた例えばエベンソン型の導波管60よりなり、上記マイクロ波発生源58で発生したマイクロ波を例えば矩形導波管62を介して上記エベンソン型の導波管60へ供給し、これよりプラズマ形成管14内に導入して、このマイクロ波によりプラズマ形成管14内にプラズマを立てて $H_2$ ガスと $N_2$ ガスの混合ガスを活性化してこのダウンフローを形成し得るようになっている。

【0016】一方、上記プラズマ形成管14の下端部である流出口64には、これに連通させて、下方向へ傘状に或いは円錐状に広がった石英製の覆い部材66が設けられており、載置台20の上方を覆ってガスを効率的にウエハW上に流下させるようになっている。そして、この流出口64の直下には、 $NF_3$ ガスを供給するための $NF_3$ ガス供給部68が設けられる。具体的には、この $NF_3$ ガス供給部68は、図2にも示すように石英製のリング状のシャワーヘッド70を有し、このシャワーヘッド70には多数のガス孔72が形成されている。このシャワーヘッド70には、連通管74を接続してこれを容器側壁より外部へ取り出し、これにガス通路76を接続している。このガス通路76は、例えばマスフローコントローラのような流量制御器78を介して $NF_3$ ガスを充填する $NF_3$ ガス源80に接続されている。

【0017】次に、以上のように構成された装置を用いて行なわれる本発明方法について説明する。まず、被処理体である半導体ウエハWを、開放されたゲートバルブ40を介して処理容器16内に導入し、これを載置台20上に載置する。このウエハWには、例えば前段階でコンタクトホール2(図6(A))等が形成されており、その底部の表面に自然酸化膜が発生している。図3

(A)は、シリコンウエハWの表面のコンタクトホールの底部等に着発生した自然酸化膜10を示す拡大図である。

【0018】ウエハWを処理容器16内に搬入したならば、処理容器16内を密閉し、内部を真空引きする。そして、 $N_2$ ガス源52及び $H_2$ ガス源54より $N_2$ ガス及び $H_2$ ガスをそれぞれ、所定の流量でプラズマガス導入部44よりプラズマ形成管14内へ導入する。これと同時に、マイクロ波形成部56のマイクロ波発生源58より2.45GHzのマイクロ波を発生し、これをエベンソン型の導波管60へ導いて、これよりプラズマ形成管14内へ導入する。これにより、 $N_2$ ガスと $H_2$ ガスはマイクロ波によりプラズマ化されると共に活性化され、活性ガス種が形成される。この活性ガス種は処理容器16内の真空引きによりダウンフローを形成してプラズマ形成管14内を流出口64に向けて流下することになる。

【0019】一方、 $NF_3$ ガス供給部68のリング状のシャワーヘッド70からは、 $NF_3$ ガス源80より供給された $NF_3$ ガスが $N_2$ ガスと $H_2$ ガスよりなる混合ガスのダウンフローの活性ガス種に添加される。この結

果、添加された $NF_3$ ガスもダウンフローの活性ガス種により活性化されることになる。このように $NF_3$ ガスも活性ガス化され、上記したダウンフローの活性ガス種と相まってウエハWの表面の自然酸化膜10と反応し、図3(B)に示すようにここにSi、N、H、F、Oの混合した保護膜82を形成することになる。この処理中はウエハWは何ら加熱されておらず、室温の状態で保護膜82を形成する。

【0020】この時のプロセス条件は、ガスの流量に関しては、 $H_2$ 、 $NF_3$ 、 $N_2$ が、それぞれ10sccm、30sccm、100sccmである。プロセス圧力は3Torr、プラズマ電力は50W、プロセス時間は3分である。このようにして、ウエハ表面に自然酸化膜10と反応した保護膜82を形成する。この場合、載置台20の上方は、傘状の覆い部材66により覆われているのでダウンフローの活性ガス種の分散が抑制されて、これが効率的にウエハ面上に流下し、効率的に保護膜82を形成することができる。

【0021】このように保護膜82の形成が完了したならば、 $H_2$ 、 $NF_3$ 、 $N_2$ のそれぞれのガスの供給を停止すると共に、マイクロ波発生源58の駆動も停止する。そして、処理容器16内を真空引きして残留ガスを排除し、この状態で加熱手段32を駆動させて加熱ランプ36により載置台20をその裏面より加熱し、ウエハWを所定の温度、例えば100℃以上に加熱する。この加熱により、上記保護膜82は、図3(C)に示すようにSi、N、H、F、Oの混じった分子84となって昇華して行く。これにより、ウエハWの自然酸化膜10が除去されてウエハ表面にSi面が現れることになる。この時のプロセス条件は、プロセス圧力が1mTorr以下、プロセス時間は2分程度である。

【0022】上記した自然酸化膜の除去のプロセスは、詳細には解明されていないが、 $H_2$ ガス、 $N_2$ ガス及び $NF_3$ ガスの各活性種が自然酸化膜( $SiO_2$ )と反応してSi、N、H、F、Oを含む大きな分子となり、すなわちN、F、HがOとSiの間に入ってこれらをバインドするように作用し、この生成物がN-F-H-O-Siの分子を保ったまま100℃以上の熱により容易に昇華するものと考えられる。

【0023】このようにして表面処理を行なったウエハWの表面の原子分析を表面原素分析装置(XPS)で行なった。図4はこの時の分析結果を示すグラフであり、図4(A)は表面処理前のウエハ表面の原素分析結果を示し、図4(B)は表面処理後のウエハ表面の原素分析結果を示している。図4(A)に示すように、表面処理前にあっては、Si-Si結合(100eV近傍)に加えてSi-O結合(105eV近傍)のバインドエネルギーについてもピークが認められる。これに対して、図4(B)に示すように、表面処理後にあっては、Si-Si結合(100eV近傍)に関しては同様にピークが認

められるのに対してSi-O結合(105eV近傍)に関してはピークが認められず、従って、自然酸化膜(SiO<sub>2</sub>)が略完全に除去されていることが判明した。

【0024】また、保護膜82の昇華時のプロセス圧力及びプロセス温度を種々変更して行なった結果、プロセス圧力に関しては、上限は100mTorr程度であり、これ以上圧力が高いと、保護膜82の昇華が十分に行なわれなかった。また、プロセス温度に関しては、下限は100℃程度であり、これ以上温度が低いと、保護膜82の昇華が十分に行なわれなかった。

【0025】また、ここではプラズマ形成部56として、マイクロ波発生源58とエベンソン型の導波管60を用いた場合を例にとって説明したが、これに替えて、図5に示すようにプラズマ形成部56として、例えば13.56MHzのRF(Radio Frequency)波を発生する高周波発生源86と、プラズマ形成管14の一部に巻回した誘導コイル88とにより構成してもよい。この誘導コイル88と高周波発生源86との間は整合回路90を介して接続されて、インピーダンスマッチングが図られている。この場合には、RF波を誘導コイル88に供給することによって誘導結合によってプラズマが発生することになり、前述した実施例と同様な作用効果を発揮する。

【0026】上記した各種のガス流量は、単に一例を示したに過ぎず、実施例の値に限定されないのは勿論である。また、NF<sub>3</sub>ガスを供給するシャワーヘッド70は、プラズマ形成管14の下端の流出口64の所に設けたが、これに限定されず、導波管60を設けた位置よりもダウンフローの下流側ならばどこに位置させてもよい。その理由は、プラズマ内にNF<sub>3</sub>ガスが存在すると、これが過度に活性化されて石英製のプラズマ形成管14を激しくエッチングするからである。

【0027】更に、シャワーヘッド70の構造は、リング状に限定されず、ガス孔を有する配管をいわゆる格子状に配設するようにしてもよいし、或いはシャワーヘッドに限定されず、単なるガス導入ノズルによりNF<sub>3</sub>ガスを導入させるようにしてもよい。また、ここではシリコン表面上の自然酸化膜の除去を例にとって説明したが、これに限定されず、金属シリサイド上に発生した自然酸化膜、例えばWSi<sub>x</sub>、TiSi<sub>x</sub>、CoSi<sub>x</sub>、AlSi<sub>x</sub>、NiSi<sub>x</sub>上に発生した自然酸化膜を除去する際にも本発明を適用できるのは勿論である。更に、マイクロ波及びRF波の周波数は、ここで説明したものに限定されず、他の周波数のものを用いてもよいのは勿

論である。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の表面処理方法及びその装置によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。N<sub>2</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスをプラズマにより活性化し、この活性ガス種によりNF<sub>3</sub>ガスを活性化して、これらと被処理体表面の自然酸化膜とを反応させて保護膜を形成し、その後、加熱によりこの保護膜を昇華させるようにしたので、薬液を用いることなく被処理体表面上の自然酸化膜を容易に除去乃至クリーニングすることができる。また、NH<sub>3</sub>ガスは用いていないので、NF<sub>3</sub>ガスの他は、除害設備を設ける必要がなく、設備コストを削減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の表面処理装置を示す構成図である。

【図2】NF<sub>3</sub>ガス供給部を示す平面図である。

【図3】本発明方法を説明するための工程図である。

【図4】本発明方法による表面処理前と表面処理後の被処理体の表面原素分析の結果を示すグラフである。

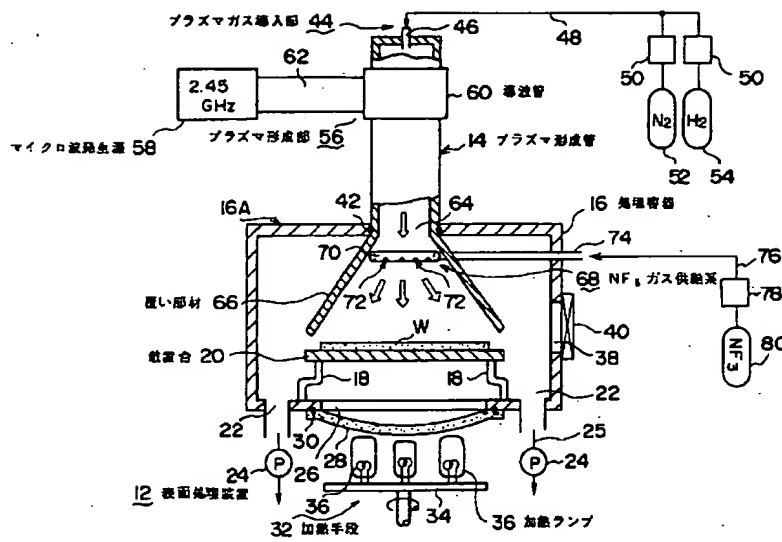
【図5】プラズマ形成部の変形例を示すグラフである。

【図6】自然酸化膜を除去する従来の表面処理方法を説明するための図である。

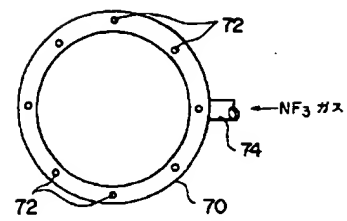
【符号の説明】

- 10 自然酸化膜
- 12 表面処理装置
- 14 プラズマ形成管
- 16 処理容器
- 20 載置台
- 32 加熱手段
- 36 加熱ランプ
- 44 プラズマガス導入部
- 52 N<sub>2</sub>ガス源
- 54 H<sub>2</sub>ガス源
- 56 プラズマ形成部
- 58 マイクロ波発生源
- 60 エベンソン型の導波管
- 66 覆い部材
- 68 NF<sub>3</sub>ガス供給部
- 70 シャワーヘッド
- 80 NF<sub>3</sub>ガス源
- 82 保護膜
- 86 高周波発生源
- 88 誘導コイル
- W 半導体ウエハ(被処理体)

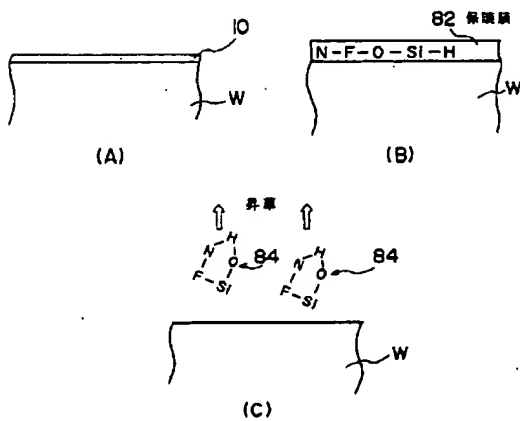
【図1】



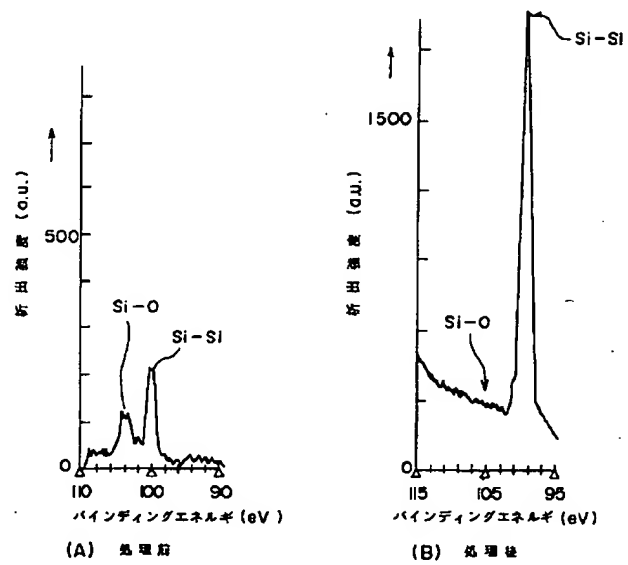
【図2】



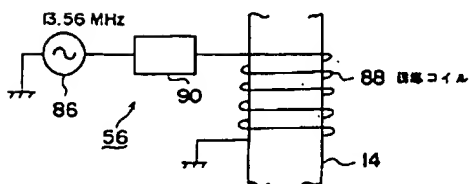
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

